

УДК 543.42

*Е. В. ВОРОБЬЁВА, академик Н. П. КРУТЬКО, П. Д. ВОРОБЬЁВ,
Д. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО, Ю. В. МАТРУНЧИК*

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ В ОБРАЗЦАХ ХЛОРИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь
evorobieva@igic.bas-net.by; krutko@igic.bas-net.by; pdvc@tut.by; cherednichenko@tut.by; Yuliya.M@tut.by*

Методом ИК фурье-спектроскопии проведен анализ содержания органических реагентов (смеси амина с экстрактом нефтяным) в образцах хлорида калия и определены основные метрологические характеристики. Для повышения точности анализа при обработке спектральных данных и построении градуировочных графиков предложено использовать нелинейное полиномиальное уравнение второй степени и учитывать оптическую плотность нескольких полос поглощения.

Ключевые слова: ИК спектроскопия, количественное определение, органические реагенты, хлорид калия.

E. V. VOROBIOVA, N. P. KRUTKO, P. D. VOROBIOV, D. V. CHEREDNICHENKO, J. V. MATRUNCHIK

QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE ORGANIC REACTANTS IN THE SAMPLES OF POTASSIUM CHLORIDE BY IR SPECTROSCOPY

*Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
evorobieva@igic.bas-net.by; krutko@igic.bas-net.by; pdvc@tut.by; cherednichenko@tut.by; Yuliya.M@tut.by*

FTIR spectroscopy analysis of the organic reagent content (a mixture of amine to extract oil) in samples of potassium chloride was done and the main metrological characteristics were determined. To improve the accuracy of the analysis of the spectral data on the processing and construction of calibration curves, it is proposed to use second-degree non-linear polynomial equations and to take into account the optical density of several absorption bands.

Keywords: IR spectroscopy, quantitative analysis, organic reagents, potassium chloride.

Введение. В качестве реагентов, улучшающих физико-химические и механические свойства калийных удобрений, гидрофобизирующих поверхность, снижающих гигроскопичность и слеживаемость, используют различные виды нефтепродуктов, в частности, парафины, масла, вакуумный газойль, экстракт нефтяной или их композиции с алифатическими аминами [1; 2]. Количественное определение углеводородов в хлориде калия является достаточно сложной задачей, предусматривающей продолжительный химический анализ образцов. Один из наиболее известных и широко используемых методов основан на экстракции органических реагентов хлороформом с последующей его отгонкой и весовым определением остатка [3]. Метод ИК фурье-спектроскопии диффузного отражения, разработанный авторами [4], имеет несомненные преимущества, поскольку позволяет анализировать непосредственно образцы хлорида калия, модифицированные органическими реагентами, с высокой скоростью определения. Установленная зависимость интенсивности колебаний указанных полос поглощения от концентрации органических реагентов [4] позволяет использовать их для количественного определения.

Органические реагенты, в частности углеводородные соединения нефти, применяемые для обработки хлорида калия, представляют собой сложную смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Анализ осложняется взаимным влиянием компонентов в смесях углеводородов и их взаимодействием с поверхностью частиц хлорида калия, что проявляется в положении и интенсивности характерных полос поглощения. В данном случае необходима раз-

работка подходов, позволяющих минимизировать влияние химических процессов, происходящих в системе, на результаты анализа.

В настоящем сообщении на основании статистической обработки экспериментальных данных, полученных методом ИК спектроскопии, определены основные метрологические характеристики и обоснован способ обработки спектральных данных с целью повышения точности определения концентрации органических реагентов в образцах хлорида калия.

Экспериментальная часть. В работе в качестве органических реагентов использовали первичные алифатические амины R-NH₂, где R – органическая группа с содержанием C₁₄ – 1,5; C₁₆ – 28,5; C₁₈ – 48,0 и (C₂₀ + C₂₂) – 17,5 % и экстракт нефтяной (ТУ РБ 05778477-25–93). Смеси амина с экстрактом нефтяным (АЭН) готовили путем тщательного перемешивания реагентов в определенных соотношениях при нагревании на водяной бане до (75 ± 5) °С, затем обрабатывали смесью нагретый до той же температуры хлорид калия (KCl, х. ч.).

Спектры исследуемых образцов регистрировали в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ на инфракрасном фурье-спектрометре Avatar INTERTECH Corporation с приставкой диффузного отражения. Разрешение 4 см⁻¹, число сканов 64. Для каждого образца регистрировали не менее трех спектров. В качестве стандарта использовали хлорид калия марки х. ч.

На основании статистической обработки экспериментальных данных, полученных методом ИК спектроскопии, определяли основные метрологические характеристики [5–7].

Для оценки случайной составляющей погрешности результата измерений рассчитывали среднее арифметическое результатов параллельных наблюдений и выборочную дисперсию повторяемости по формулам (1), (2):

$$X_{ml} = \sum_{n=1}^N X_{mln} / N, \quad (1)$$

где X_{ml} – среднее значение группы параллельных наблюдений; X_{mln} – единичное значение группы параллельных наблюдений; N – число параллельных наблюдений;

$$S_{ml}^2 = \sum_{n=1}^N (X_{mln} - X_{ml})^2 / N - 1, \quad (2)$$

где S_{ml}^2 – выборочная дисперсия повторяемости.

На основе полученных значений выборочных дисперсий S_{ml}^2 , S_{mL}^2 рассчитывали статистику C_m по формуле

$$C_m = (S_{ml}^2)_{\max} / \sum_{l=1}^L S_{ml}^2$$

и сравнивали с $C_{\text{крит}}$ для уровней значимости 1 и 5 %.

Критерий Граббса, представляющий собой критерий межлабораторной изменчивости, применяли для проверки отклонений наибольших и наименьших значений X_{ml} по формулам (3)–(6)

$$G_{\max(1)} = \frac{X_{ml\max} - X_m}{S^*}, \quad (3)$$

$$G_{\min(1)} = \frac{X_m - X_{ml\min}}{S^*}, \quad (4)$$

$$S^* = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L - 1}}, \quad (5)$$

$$X_m = \sum_{l=1}^L X_{ml} / L \quad (6)$$

и сравнивали с $C_{\text{крит}}$ для уровней значимости 1 и 5 %.

После сравнения полученных статистических данных не исключенные из расчетов S_{ml}^2 считали однородными и по ним оценивали среднее квадратическое отклонение (СКО), характеризующее повторяемость результатов параллельных определений. СКО рассчитывали по формуле

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{ml} - X_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{r,m}^2},$$

где n – число параллельных определений.

Показатель воспроизводимости (σ_R) рассчитывали следующим образом:

$$\sigma_R = \lambda_1 + \lambda_2 C_m. \quad (7)$$

Параметры λ_1 и λ_2 в (7) находили методом наименьших квадратов.

Показатель правильности методики анализа (верхнюю $\Delta_{св}$ и нижнюю $\Delta_{сн}$ границы, в которых неисключенная систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью $P = 0,95$), рассчитывали по (8) (значение k в интервале 1,2 до 2,0)

$$\Delta_{св} = |\Delta_{сн}| = 1,96 \sqrt{(kS_1)^2 \frac{(kS_1)^2}{L} + \frac{(kS_2)^2}{L} + \frac{\Delta_0^2}{3}} = 1,96 \sigma_C. \quad (8)$$

Оценку показателя точности методики анализа: верхнюю (Δ_v) и нижнюю (Δ_n) границы, в которых погрешность результата анализа находится с принятой доверительной вероятностью $P = 0,95$, определяли по формуле

$$\Delta_v = |\Delta_n| = \Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96 \sigma(\Delta).$$

Результаты и их обсуждение. Для построения калибровочных зависимостей выбраны полосы поглощения 2955, 2923, 2852, 1376 см^{-1} . Область 3000–2800 см^{-1} характеризует симметричные и асимметричные валентные колебания С–Н в метильных и метиленовых группах: полосы при 2980–2950 см^{-1} – в CH_3 , 2940–2880 см^{-1} – в CH_2 , максимум при 2920 см^{-1} – в CH_2 - и CH_3 -группах [8; 9].

Полосы поглощения в области 1800–1350 см^{-1} характеризуют валентные и деформационные колебания CH_2 - и CH_3 -групп (1475–1450, 1410; 1383–1377 см^{-1}), С=C (1648–1638 см^{-1}), $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{C}_{\text{Ar}}$ (1610–1600 см^{-1}) парафиновых, нафтеновых и ароматических структур, а также колебания групп NH_2 и NH_3^+ (1625–1560, 1550–1505 см^{-1}) аминов и колебания карбонатных групп (1450–1410 см^{-1}). На интенсивность полос поглощения в области 1800–1550 см^{-1} также может оказывать влияние кристаллизационная вода (1640–1615 см^{-1}) [10; 11].

Указанные полосы поглощения присутствуют в спектрах всех исследованных образцов хлорида калия после обработки органическими реагентами (АЭН). Из данных табл. 1 видно, что при повышении концентрации АЭН наблюдается рост интенсивности поглощения валентных и деформационных С–Н колебаний при 2955, 2923, 2852 и 1376 см^{-1} . Зависимость интенсивности колебаний от концентрации реагентов позволяет использовать их для количественной оценки содержания органических реагентов в хлориде калия.

Т а б л и ц а 1. Интенсивности полос поглощения в спектрах хлорида калия, обработанного АЭН

Массовая доля АЭН, мг/кг КСl	Полоса поглощения, см^{-1}			
	2955	2923	2852	1376
520	0,036	0,060	0,040	0,032
1010	0,072	0,107	0,072	0,042
3020	0,158	0,217	0,149	0,069
3940	0,181	0,240	0,166	0,075
6010	0,254	0,333	0,246	0,088

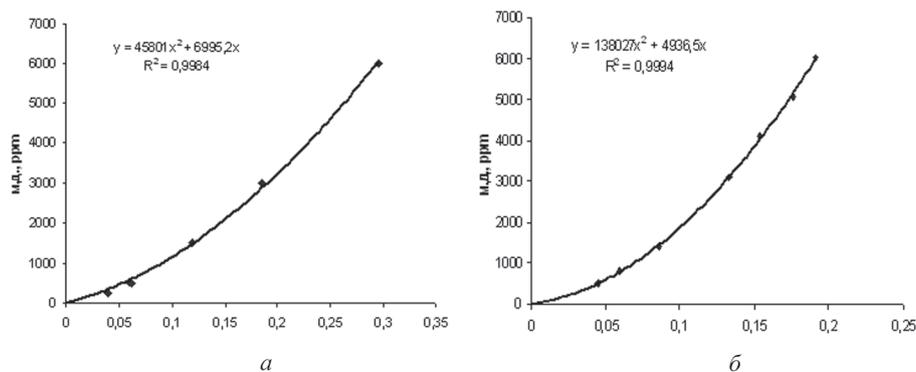
Количественный анализ выполняется сравнением оптической плотности при определенной длине волны в максимуме полосы поглощения с оптической плотностью того же вещества известной стандартной концентрации.

Калибровочные графики оптической плотности (полосы поглощения 2923 и 2852 см⁻¹) образцов хлорида калия, обработанных АЭН, отклоняются от линейной зависимости (рисунок). На калибровочных графиках методом наименьших квадратов рассчитаны величины достоверности аппроксимации R^2 (коэффициент корреляции). В уравнении аппроксимирующей зависимости множитель перед значением показателя (x) соответствует тангенсу угла наклона аппроксимирующей прямой и характеризует чувствительность анализа. Свободный член в уравнении характеризует точку пересечения аппроксимирующей прямой с осью оптической плотности и нижний предел обнаружения органического реагента в образце хлорида калия.

Исследуемая система не подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера, что выражается в нарушении линейной зависимости между концентрацией поглощающего вещества и величиной оптической плотности. Принимая во внимание известные данные, что при больших концентрациях определяемого вещества в пробе имеет место уменьшение угла наклона градуировочного графика к оси концентраций, что снижает чувствительность и увеличивает погрешность определения [11] и, предположив, что наблюдаемые отклонения связаны с высокой концентрацией органической добавки, мы провели разбавление исследуемых образцов в два раза. Однако результаты исследований показали, что и в таком варианте зависимость интенсивности спектральной линии от массовой доли не имеет линейного характера.

Основной причиной наблюдаемых отклонений является, вероятно, образование на поверхности хлорида калия межмолекулярных ассоциатов между алифатическими аминами, их солями, парафино-нафтеновыми и полициклическими углеводородами. Вероятность таких взаимодействий рассматривается в литературе [10; 12] и подтверждается результатами наших исследований. Показано, что с уменьшением массовой доли амина в смеси в 2 раза при одинаковом содержании АЭН в образце хлорида калия (3 г/кг KCl) интенсивность полос поглощения нафтеновых сопряженных структур в области 970 см⁻¹ уменьшается в 3,5 раза и аренов в области 750 см⁻¹ – в 4,7 раза.

Кроме того, известно [12; 13], что форма и интенсивность полос поглощения твердых углеводородов нефти зависят от их фазового состояния. Так, n-алканы в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в четырех формах: гексагональной (α), орторомбической (β), моноклинной (γ) и триклинной (δ). В жидком состоянии (при повышенной температуре или в растворе) парафины представляют собой смесь поворотных изомеров. При быстром охлаждении молекулы не успевают принять устойчивую плоскую форму и включаются в кристаллическую решетку в неизменном состоянии (в виде поворотных изомеров), что обеспечивает многообразие кристаллических дефектов и, следовательно, появление в спектрах различных серий спектральных линий. При медленном охлаждении поворотные изомеры молекул парафина переходят в устойчивую плоскую форму и спектр упрощается.



Калибровочные графики зависимости оптической плотности образцов хлорида калия от содержания АЭН. Полоса поглощения, см⁻¹: a – 2923; b – 2852

Таким образом, в системе возможно одновременное образование нескольких фаз, имеющих разный коэффициент преломления, что осложняет процесс диффузного отражения и сказывается на количественной интерпретации ИК спектров, в том числе вследствие высокой чувствительности метода.

Сложный контур области поглощения 1800–1350 см⁻¹ формируется из большого числа перекрывающихся и не подающихся однозначной интерпретации конформационно-чувствительных полос. Наблюдаемое увеличение интенсивности полосы 1461 см⁻¹ не пропорционально содержанию АЭН и искажает результаты количественного анализа.

В рассматриваемой системе для описания уравнения нелинейной корреляционной связи между массовой долей органической примеси (y) и интенсивностью оптической плотности (x) использовали полином второй степени

$$y = a + bx + cx^2, \quad (9)$$

где a , b и c – коэффициенты нелинейной корреляционной связи.

В (9) коэффициент a может быть равен нулю в том случае, когда точка пересечения осей привязана к нулю (рисунок). В геометрическом плане коэффициент c характеризует кривизну параболы, описываемой (9), поскольку является ее второй производной.

Для повышения точности количественного анализа содержания органических добавок в хлориде калия необходимо в градуировочном уравнении (9) учитывать значения оптической плотности полос поглощения 1376, 2923 и 2852 см⁻¹:

$$y = a + b \left(\frac{D_{2923} + D_{1376}}{D_{1376}} - \frac{D_{2923}}{D_{2852}} \right) + c \left(\frac{D_{2923} + D_{1376}}{D_{1376}} - \frac{D_{2923}}{D_{2852}} \right)^2, \quad (10)$$

где D_{2923} , D_{2852} , D_{1376} – высота пика в максимуме полосы поглощения 2923, 2852 и 1376 см⁻¹ соответственно.

Используя уравнение корреляционной связи между массовой долей органической примеси (y) и интенсивностью оптической плотности (x) в виде полинома второй степени (10), рассчитывали основные метрологические характеристики результатов измерений в относительном выражении для различных диапазонов содержания органических реагентов. Для этого измеряли значения оптической плотности при 2923, 2852 и 1376 см⁻¹ и вычисленные по калибровочному графику массовые доли органических примесей сравнивали с заданными значениями. Полученные данные приведены в табл. 2, 3.

Т а б л и ц а 2. Относительная погрешность определения содержания АЭН

Высота пика в максимуме полосы поглощения, отн.ед.			Массовая доля, мг/кг		Относительная погрешность, %
D_{1376}	D_{2852}	D_{2923}	заданная	определенная	
0,210	0,042	0,061	512	548	7
0,194	0,057	0,087	991	931	6
0,220	0,100	0,148	1989	2069	4
0,226	0,125	0,185	2977	2828	5
0,220	0,149	0,213	3964	4123	4
0,222	0,167	0,242	4953	4853	2

Т а б л и ц а 3. Основные метрологические характеристики результатов измерений в относительном выражении для различных диапазонов содержания органических реагентов

Диапазон измерений, мг/кг	Метрологический показатель, %		
	воспроизводимости (σ_R)	правильности ($\pm\Delta_c$)	точности ($\pm\Delta$)
500–1000	2,7	2,2	6,2
1000–2000	2,6	1,9	5,3
2000–5000	2,3	1,8	5,0
5000–7000	2,1	1,7	4,2

Использование регрессионного анализа при количественной оценке содержания органических реагентов в образцах хлорида калия позволило оценить достоверность концентрационных кривых и осуществить выбор уравнения корреляционной связи между концентрацией органической примеси и интенсивностью оптической плотности в виде полинома второй степени.

Таким образом, на основании статистической обработки экспериментальных данных, полученных методом ИК фурье-спектроскопии, определены основные метрологические характеристики анализа содержания органических реагентов в образцах хлорида калия. Экспериментально установленное отклонение концентрационных зависимостей оптической плотности от основного закона светопоглощения, обусловленное межмолекулярными взаимодействиями органических реагентов в смеси АЭН и с поверхностью хлорида калия, снижает точность количественного определения органических реагентов. Для повышения точности анализа при обработке спектральных данных и построении градуировочных графиков предложено использовать нелинейное полиномиальное уравнение второй степени. Метод ИК спектроскопии позволяет с высокой точностью проводить количественное определение органических реагентов в образцах минеральных солей и может быть рекомендован для использования в производственных условиях.

Список использованной литературы

1. Влияние поверхностно-активных модификаторов на физико-химические свойства гранулированных калийных удобрений / Ф. Ф. Можейко [и др.] // ЖПХ. – 2002. – Т. 75, № 9. – С. 183–187.
2. Способ кондиционирования гранул хлористого калия: пат. 11551 Респ. Беларусь, МПК С 01D 3/00 / Н. П. Крутько, А. Д. Маркин, А. Н. Башура и др.; заяв. ГНУ «Институт общей и неорганической химии Нац. акад. наук Беларуси»; РУП «Производственное объединение «Беларуськалий». – № а 20070659; заявл. 31.05.07; опубл. 28.02.09 // Официальный бюл. Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2009.
3. Калий хлористый. Технические условия: ГОСТ 4568–95. – Введ. 01.07.97. – Минск: Межгосударственный технический комитет МКТ 285 «Калийные удобрения и продукты переработки калийсодержащих руд», 1997. – 12 с.
4. Метрологические аспекты количественного анализа органических реагентов в хлористом калии методом ИК-спектроскопии / Е. В. Воробьева [и др.] // Обогащение руд. – 2006. – № 5. – С. 23–26.
5. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: МИ 2336–2002. – Дата принятия 24.10.02. – Екатеринбург: Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации и метрологии, 2002. – 46 с.
6. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: СТБ ИСО 5725-1-2002. – Введ. 01.11.02. – Россия: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» Госстандарта России, 2002. – 31 с.
7. Чарыков, А. К. Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
8. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
9. Флотационные реагенты. Механизм действия, физико-химические свойства, методы исследования и анализа / под ред. В. А. Кремера. – М.: Недра, 1974. – 240 с.
10. Иванова, Л. В. ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев // Вестн. Башкирского ун-та. – 2008. – Т. 13, № 4. – С. 869–874.
11. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. – 557 с.
12. Казакова, Л. П. Твердые углеводороды нефти / Л. П. Казакова. – М.: Химия, 1986. – 176 с.
13. Казаченко, Л. П. Молекулярная спектроскопия жидкостей / Л. П. Казаченко. – Минск: Изд-во БГУ, 1978. – 176 с.

Поступило в редакцию 06.05.2015